

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08F 14/18, 2/38, C08K 5/14		A1	(11) 国際公開番号 WO00/47641
			(43) 国際公開日 2000年8月17日(17.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00735		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 2000年2月10日(10.02.00)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平11/36152 1999年2月15日(15.02.99) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 斎藤秀哉(SAITO, Hideya)(JP/JP) 樋口哲也(HIGUCHI, Tetsuya)(JP/JP) 小松 聰(KOMATSU, Satoshi)(JP/JP) 小山 哲(KOYAMA, Satoshi)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)			
(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHIWA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)			

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER

(54)発明の名称 フルオロポリマーの製造法

(57) Abstract

A process for producing a fluoropolymer which comprises polymerizing one or more radical-polymerizable monomers comprising at least one fluoroolefin monomer in the presence of a free-radical polymerization initiator and optionally of an inactive fluorocarbon and a chain transfer agent in a polymerization system where at least one of the components thereof is in a supercritical state. By the process, the polymer is prevented from undergoing generation of unstable terminal groups or a decrease in purity, and a complicated post-treatment, etc. are eliminated.

(57)要約

少なくとも 1 種のフルオロオレフィンモノマーを含む 1 種または 2 種以上のラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤、要すれば不活性なフルオロカーボンおよび連鎖移動剤の存在下に、重合反応場を構成する成分の少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法。該製造法によりポリマーの不安定末端基の発生、純度の低下および繁雑な後処理などを解消する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロバキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MC モアコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ギニアビア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 索 田 書

フルオロポリマーの製造法技術分野

本発明は、超臨界状態で重合を行なうフルオロポリマーの製造法に関する。

背景技術

フルオロポリマーは、その卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な条件下で使用されるシール材などの原料として、自動車工業、半導体工業、化学工業等の広い産業分野において使用されている。

従来、これらのフルオロポリマーの製造は、水性媒体中で水溶性ラジカル開始剤または油溶性ラジカル開始剤を用いて、フルオロオレフィンを乳化重合または懸濁重合することにより行なわれてきた。その重合反応場は実質的に生成ポリマー粒子中であったり、重合反応に影響を与えるにくい不活性溶剤中であった。

水性媒体を用いる従来の乳化重合法は、水溶性開始剤を使用するのが一般的であり、そのため、生成するポリマー末端基がイオン性となる。ポリマーをゴムとして使用する場合、その末端基が加硫反応時に反応速度を減じたり、最終生成加硫体の圧縮永久歪みが大きくなり、その他の用途に使用する場合も、成形品の発泡現象を起こすなどの悪影響がある。また、重合反応後に得られる水性分散体を適当な凝析剤を用いて凝集させ脱水乾燥して固体ポリマーを得るが、工程が長く複雑で効率的な生産

工程とはいはず、さらに、イオン性開始剤の残渣が製品に混入すると成形体を半導体製造装置用の機器部品として使用する場合には問題となる。

懸濁重合の場合、生成ポリマーの析出による反応槽内壁への付着が発生し、ポリマー収率を悪化せしめ、ポリマー生産コストを上昇させるという問題を有している。

ところで近年、二酸化炭素を中心とした超臨界流体を反応の場として用いる研究が盛んに行なわれるようになってきた。超臨界流体とは、臨界温度、臨界圧力を共に越えた領域にある流体で、一般的には、経済的理由から臨界点を大きく超えない範囲が積極的に用いられる傾向がある。

超臨界流体は、熱伝導が良く、拡散が早く、粘性が小さいことから、反応媒体として適した性質を有している。

超臨界流体を用いるフルオロオレフィンの重合としては、たとえば特表平7-505429号公報に、超臨界二酸化炭素を反応場としたフルオロアクリレートのラジカル重合反応が開示されている。また、米国特許第5,312,882号明細書には、二酸化炭素に親和性のある部位をもつ界面活性剤の存在下に、超臨界二酸化炭素を連続相としモノマーを分散相とする重合が開示されている。米国特許第5,527,865号明細書には、超臨界二酸化炭素と水を同時に用いて、フッ素系アニオン界面活性剤の存在下、テトラフルオロエチレンの2相分離系におけるラジカル重合が開示されている。さらに、米国特許第5,618,894号明細書には、超臨界二酸化炭素中で、安定なポリマー末端基を生成し得るラジカル重合開始剤を用いて、非水条件下でテトラフルオロ

エチレンの単独重合反応、テトラフルオロエチレン-バーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の共重合反応、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応などを行なう記載がある。これらはすべて、超臨界流体が二酸化炭素、または二酸化炭素を含む混合物に限定されている。特表平10-502691号公報には、大気圧よりも高い圧力に保たれた液体または超臨界流体であるような二酸化炭素、ヒドロフルオロカーボン、バーフルオロカーボンもしくはこれらの混合物を用いる反応が開示されている。しかし、この反応場には分散助剤が必須成分となっており、得られるポリマーの純度を上げる観点から好ましくないし、また反応基質であるモノマーを超臨界流体としたものでもない。

モノマー自身を超臨界流体とし、その中でフルオロオレフィンを重合反応させた例としては、米国特許第3,062,793号明細書に記載のあるテトラフルオロエチレジ-ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応、WO 96/24624号パンフレットに記載のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応などをあげることができる。しかし前者には、ビニリデンフルオライドに関する記載はなく、また反応条件は約200 MPa以上となっており、後者の反応条件は、圧力41 MPa～690 MPa、温度200～400℃という非常に高温高圧の過酷な条件であるため、商業スケールの生産設備費が高くなる欠点を有している。

本発明者らは、ポリマーの不安定末端基の発生、純度の低下および繁雑な後処理などを解消するべく研究を重

ね、重合反応に関与する必要最小限の成分の存在下に超臨界状態を形成することにより前記の課題を解決し得、さらに商業スケールでの生産設備費を低く抑えることのできるフルオロポリマーの製造法を完成した。

発明の開示

すなわち本発明は、少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤の存在下に、モノマーの少なくとも1種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法に関する。

また、少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーを、実質的に水の不存在下で、ラジカル重合開始剤の存在下に、重合系の全圧力が絶対圧力40 MPa以下でかつモノマーの少なくとも1種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法に関する。

また本発明は、少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤および不活性なフルオロカーボンの共存下に、モノマーおよびフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法に関する。

また、少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーを、実質的に水の不存在下で、ラジカル重合開始剤および不活性なフルオロカーボンの共存下に、重合系の全圧力が

絶対圧力 4 0 M P a 以下で、かつモノマーおよびフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法に関する。

さらに、これらの製造法は、連鎖移動剤を存在させた反応場において重合してもよい。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、「モノマーの少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場」および「モノマーおよびフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場」とは、つぎの反応場をいう。

- ①フルオロカーボンを用いない場合でモノマーが 1 種の場合は、そのモノマーの臨界圧力および臨界温度をいずれも超えた状態の反応場。
- ②フルオロカーボンを用いない場合でモノマーが 2 種以上である場合は、それらのモノマーのうちで最も低い臨界圧力および最も低い臨界温度を独立していずれも超えた状態の反応場。たとえばビニリデンフルオライド (V d F、臨界圧力 (P c) = 4. 430 M P a、臨界温度 (T c) = 30. 15 °C) とヘキサフルオロプロピレン (H F P、P c = 2. 900 M P a、T c = 93. 95 °C) の 2 種のモノマーを用いる場合、H F P の臨界圧力である 2. 900 M P a を超え、かつ V d F の臨界温度である 30. 15 °C を超えた反応場 (たとえば P c = 3. 5 M P a、T c = 50 °C) は、本発明において超臨界状態である。
- ③フルオロカーボンと少なくとも 1 種のモノマーを用い

る場合は、②と同じく、それらの成分のうちの最も低い臨界圧力を超え、かつ最も低い臨界圧力を独立していずれも超えた状態の反応場。

なお、本発明においては、これらの超臨界状態の反応場として、上記でいう最も低い臨界点（圧力、温度）に近い領域の反応場を採用することが、エネルギー効率の向上、製造設備費の低減化の観点から好ましい。

反応場が本発明でいう超臨界状態であるか否かは、測定したい系の飽和状態および一相域での圧力、密度および温度の関係を測定（PVT測定）することにより判定できる。しかし、実測値の入手が困難な場合、推算値（日本化学会編、「化学便覧基礎編、改訂5版」、6頁、丸善（株）発行（平成7年3月15日））により代替することもできる。

本発明では、ラジカル重合開始剤の存在下または不活性なフルオロカーボンおよびラジカル重合開始剤の存在下に、超臨界状態の反応場で少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーを重合する。

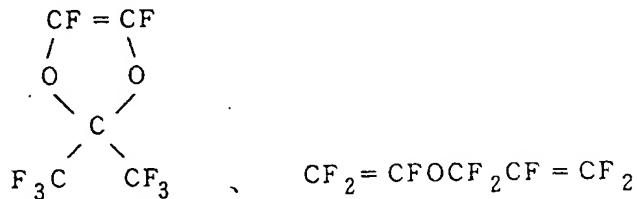
本発明において超臨界状態の反応場を形成する成分には、

- (1) 少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーのみ、
- (2) 少なくとも1種のフルオロオレフィンモノマーを含む1種または2種以上のラジカル重合性モノマーと不活性なフルオロカーボンとの混合物がある。

ラジカル重合性モノマーとしては、

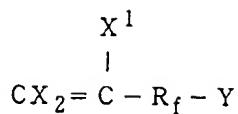
- (i) 1種のフルオロオレフィンモノマー、
- (ii) 2種以上のフルオロオレフィンモノマーの混合物、
- (iii) 1種のフルオロオレフィンモノマーと1種または2種以上の非フルオロオレフィンモノマーの混合物、
- (iv) 2種以上のフルオロオレフィンモノマーと1種または2種以上の非フルオロオレフィンモノマーの混合物が採用できる。

フルオロオレフィンモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (T F E) 、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 、バーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) 、

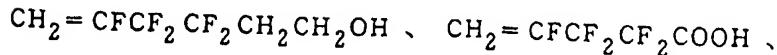
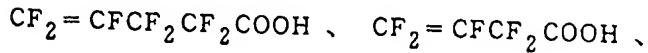
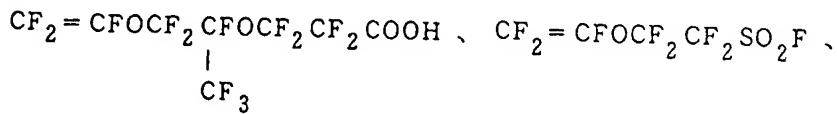
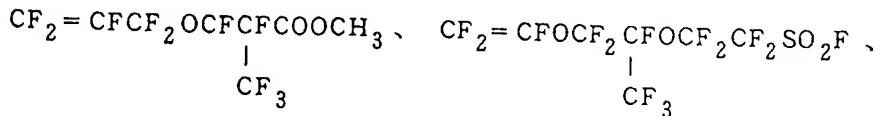
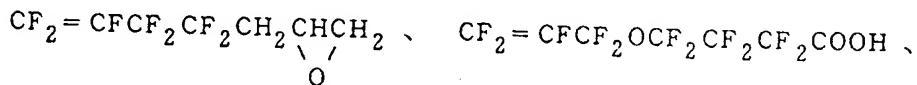
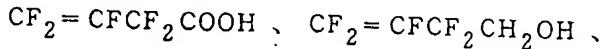
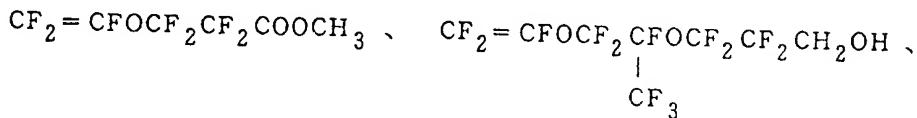


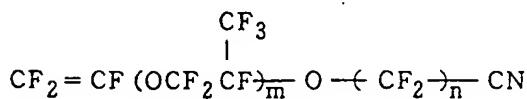
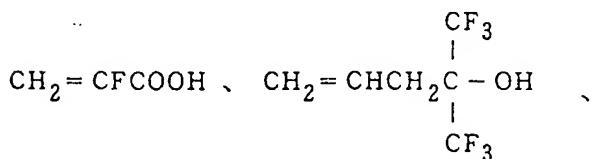
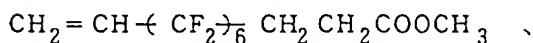
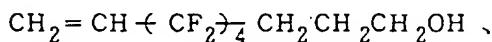
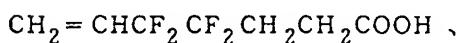
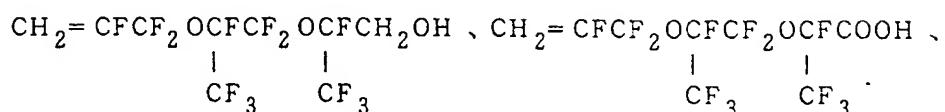
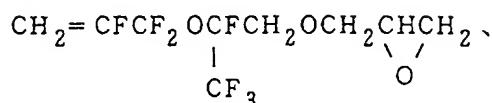
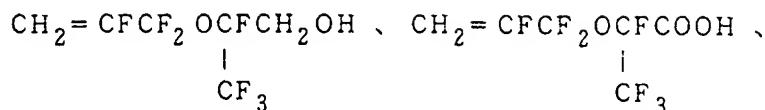
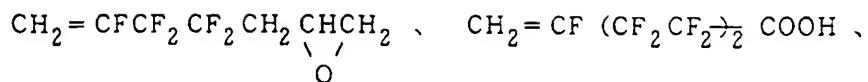
などのバーフルオロオレフィンモノマー；ビニリデンフルオライド (V d F) 、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどの非バーフルオロオレフィンモノマーがあげられる。P A V E としてはバーフルオロ (メチルビニルエーテル) (P M V E) 、バーフルオロ (エチルビニルエーテル) (P E V E) 、バーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) などがあげられる。

また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式：

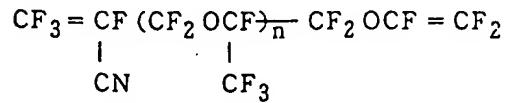


(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、-SO₂F、-SO₃M (Mは水素、NH₄基またはアルカリ金属)、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはニトリル基、XおよびX¹は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす) があげられ、具体例としては、たとえば

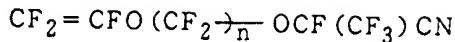




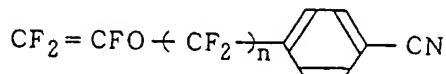
(式中、 m は0～5、 n は1～8)、



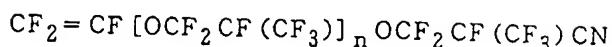
(nは1～4)、



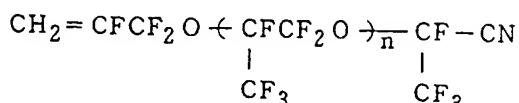
(nは2~5)、



(nは1~6)、



(nは1～2)、または



(nは1~2)

などがあげられる。

そのほか、非パーフルオロオレフィンモノマーとしてヨウ素含有モノマー、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサ-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサ-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

非フルオロオレフィンモノマーとしては、たとえばエチレン(ET)、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2～10の α -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブ

チルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1～20のアルキルビニルエーテルなどがあげられる。

本発明の超臨界状態の反応場での重合は、つぎのラジカル重合性モノマーの組み合わせが特に好適に適用できる。

- (a) VdF、TFE、CTFEなどの1種の単独重合、
- (b) VdFとHFPの共重合(50～99/1～50モル比)、
- (c) VdFとHFPとTFEの共重合(50～98/1～40/1～40モル比)、
- (d) HFPとエチレンの共重合(1～50/50～99モル比)、
- (e) HFPとエチレンとTFEの共重合(1～50/40～98/1～45モル比)、
- (f) PAVEとTFEの共重合(1～50/50～99モル比)、
- (g) TFEとHFPの共重合(50～99/1～50モル比)、
- (h) TFEとETの共重合(1～99/1～99モル比)、
- (i) TFEとプロピレンの共重合(1～99/1～99モル比)、
- (j) VdFとTFEの共重合(1～99/1～99モル比)、
- (k) VdFとCTFEの共重合(1～99/1～99モル比)、
- (l) VdFとCTFEとTFEの共重合(50～98/1～30/1～30モル比)、

(m) TFE と VdF とプロピレンの共重合(30～98／1～50／1～50モル比)、
(n)エチレンとHFPとVdFの共重合(10～85／10～45／1～45モル比)、
(o)エチレンとHFPとVdFとTFEの共重合(10～85／10～45／1～45／1～30モル比)
など。

本発明において反応場にフルオロカーボンを存在させてもよい。フルオロカーボンとしては、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、トリフルオロエタン、トリフルオロメタン、ジフルオロメタンなどのヒドロフルオロカーボン類；、バーフルオロエタンまたはバーフルオロシクロブタンなどのバーフルオロカーボン類などがあげられる。これらは反応場でモノマーの希釈剤として働き、反応熱の除熱を助けたり、反応系への生成ポリマーの溶解性を調整する。

フルオロカーボンは、使用する場合は、モノマー全量に対して1～500重量%、好ましくは1～300重量%、特に好ましくは1～200重量%とする。多すぎると反応後に回収すべきフルオロカーボン量が多くなり、好ましくない。なお、高分子量物を得るという観点からは、生成したポリマーが反応系に完全には溶解せず、分散状態であることが好ましい。

本発明において反応場に水を共存させることもできるが、後処理工程をより簡素にするためには実質的に水を存在させない方が好ましい。

また本発明においては、さらに目的とするポリマーの分子量を調節するために連鎖移動剤を加えてよい。

連鎖移動剤としては、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類のほか、炭化水素系のアルコール類、エステル類、ケトン類、メルカプタン類などがあげられる。炭化水素類としては、ペンタン、ブタン、ヘキサンなどの炭素数4～6の炭化水素があげられる。ハロゲン化炭化水素類としては、たとえばテトラクロルメタン、メチレンクロライドなどがあげられる。炭化水素系アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどがあげられる。炭化水素系エステル類としては、たとえば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチルなどがあげられる。炭化水素系のケトン類としては、たとえばアセトン、アセチルアセトン、シクロヘキサンなどがあげられる。メルカプタン類としては、たとえばドデシルメルカプタンなどがあげられる。これらのうち、少量の添加で分子量を大きく下げられる点から、ペンタン、ブタン、マロン酸ジエチル、テトラクロルメタン、アセトンおよびドデシルメルカプタンが好ましい。

連鎖移動剤の配合量は、目的とするポリマーの分子量によって適宜決定すればよいが、通常、モノマー全量に対して0.01～5重量%、特に0.1～2重量%とするのが好ましい。

本発明の重合は、ラジカル重合性モノマーの重合を超臨界状態の反応場でラジカル重合開始剤の存在下に行なう。

反応場を超臨界状態にする方法としては、たとえばモノマーおよび要すればフルオロカーボンを耐圧重合槽に

圧入し、臨界温度以上に昇温することにより臨界圧力にして超臨界状態を形成する方法、槽内部を臨界圧力以上および臨界温度以上に調節した耐圧重合槽にモノマーをすればフルオロカーボンを連続的に導入して超臨界状態を形成する方法などがある。また、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法でも重合は可能である。

参考までに、代表的なモノマーおよびフルオロカーボンの臨界圧力(P_c)と臨界温度(T_c)を示しておく。

物質名	P_c (MPa)	T_c (K)	文献
<u>モノマー</u>			
V d F	4.430	303.30	1
H F P	2.900	367.10	2
T F E	3.940	306.00	3
C T F E	3.960	379.00	4
P M V E	2.803	362.33	5
P E V E	2.266	394.67	5
P P V E	1.901	423.51	5
エチレン	5.041	282.34	6
プロピレン	4.600	364.90	6
<u>フルオロカーボン</u>			
バーフルオロメタン	3.745	227.51	7
トリフルオロメタン	4.836	298.97	7
ジフルオロメタン	5.830	351.55	8
バーフルオロエタン	3.043	293.03	9
1, 1, 1, 2 -	4.056	374.18	10
テトラフルオロエタン			

1 , 1 , 1 - 3.765 345.75 11

トリフルオロエタン

1 , 1 -ジフルオロエタン 4.516 386.41 7

バーフルオロシクロブタン 2.773 388.37 12

文献名は以下のとおりである。

1 : Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K.,

"Organic Solvents:Physical Properties and
Methods of Purification," 4th Ed., Wiley
Interscience, New York(1986)

2 : Matheson Company, Inc., "Matheson Gas Data Book"
unabridged ed., 4 vols., East Rutherford, New
Jersey(1974).

3 : Weiss, G., "Hazardous Chemicals Data Book,
"Noyes Data Corp. Park Ridge, NJ(1986).

4 : Engineering Sciences Data, Item 91006, "Vapor
Pressures and Critical Points of Liquids.
Halogenated Ethylenes," ESDU, London
April(1991).

5 : 推算 (Lydersen 法)

6 : Tsonopoulos, C., Ambrose, D., "Vapor-Liquid
Critical Properties of Elements and
Compounds. 6. Unsaturated Aliphatic
Hydrocarbons" J. Chem. Eng. Data 41, 645(1996).

7 : Thermodynamics Research Center, "TRC
Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons" The
Texas A&M University System, College
Station, TX(1996).

8 : Gross, U., Song, Y. W., "Thermal Conductivities of

New Refrigerants R125 and R32 Measured by the Transient Hot-Wire Method" Int. J. Thermophys. 17(3), 607(1996).

9 : Wilson, L.C., Wilding, W.V., Wilson, H.L., Wilson, G.M., "Critical Point Measurements by a New Flow Method and a Traditional Static Method" J. Chem. Eng. Data 40, 765(1995).

10 : McLinden, M.O., Huber, M.L., Outcalt, S.L., "Thermophysical Properties of Alternative Refrigerants: Status of the HFCs" ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, LA-November 28(1993).

11 : Nagel, Bier, K., Int. J. Refrigeration 19(4), 264(1996).

12 : Thermodynamics Research Center, "Selected Values of Properties of Chemical Compounds, " Data Project, Texas A&M University, College Station, Texas(1983).

なお、反応場を構成する成分が混合系の場合、混合系となることにより臨界圧力および／または臨界温度が単独の場合よりも降低または上昇することがあるが、本発明では実際の反応場で最低臨界圧力以上かつ最低臨界温度以上になっていればよいことは前述のとおりである。

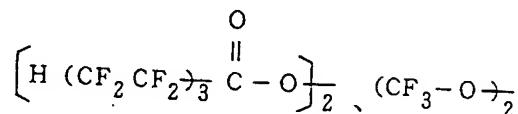
このように本発明における重合条件は超臨界状態を形成する条件に依存し限定されないが、臨界点に近い領域が好ましく、たとえば重合圧力を2～40MPa、好ましくは4～10MPaとし、重合温度を10～200℃、好ましくは50～150℃とする。重合時間は0.1～

50時間程度である。臨界点を大きく超えて高温高圧とすると反応設備費がかかる。

重合はラジカル重合開始剤の存在下に行なう。ラジカル重合開始剤としては、たとえば有機または無機の過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などが使用できる。

有機過酸化物としては、たとえば2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルバーオキサイドなどのジアルキルバーオキサイド；イソブチルバーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、スクシニックアシッドバーオキサイドなどのジアシルバーオキサイド；ジノルマルプロピルバーオキシジカーボネート、ジイソブロピルバーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルバーオキシジカーボネートなどのバーオキシジカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルバーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルバーオキシネオデカノエート、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルバーオキシビラレート、t-ブチルバーオキシビラレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルバーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル

バーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシリバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシイソブチレート、t-ヘキシリバーオキシイソブロピルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシラウレート、t-ブチルバーオキシイソブロピルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシアセテートなどのバーオキシエステル；



などがあげられる。

無機過酸化物としては、たとえば過酸化水素があげられる。

過硫酸塩としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。

アゾ化合物としては、たとえばシアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ニ塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメ

チルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2,2' -アゾビス(2,4,4-トリメチルベンタン)、2,2' -アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4' -アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2' -アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2' -アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ塩酸塩、2,2' -アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ硫酸塩ニ水和物、2,2' -アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2' -アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2' -アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2' -アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2' -アゾビスイソブチルアミドニ水和物、2,2' -アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]などがあげられる。

ラジカル重合開始剤はモノマー全量の0.005~10重量%、好ましくは0.05~2重量%とする。

本発明の製造法における重合法としてヨウ素移動重合法(特開昭53-125491号公報参照)を採用する場合、一般式(I):

$$R(I) x (Br) y \quad (I)$$

(式中、Rは炭素数1~16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1~3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0.1または2で

あり、 $x + y = 2$ である) で表わされる化合物の存在下に重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

式 (I) の化合物としては、たとえば 1, 3-ジヨードパーカルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーカルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーカルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーカルオロベンタン、1, 6-ジヨードパーカルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーカルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーカルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーカルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 $C_2F_2Br_2$ 、 $Br_2CF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFClBr_2$ 、 $Br_2CF_2CFClBr$ 、 $CFBrCFCl$ 、 $CFClBr$ 、 $Br_2CF_2CF_2CF_2Br$ 、 $Br_2CF_2CF_2CFOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーカルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーカルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーカルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーカルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーカルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーカルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル) および (2-ブロモエチル) 置換体などがあげられる。

これらの中でも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1, 4-ジヨードパーカルオロブタン、ジヨードメタンなどが好ましい。

また、本発明において、反応に関与しないかぎり、他の添加剤を加えてよい。添加剤としては、たとえばラ

ジカル重合開始剤の溶剤（バーフルオロヘキサン、2,2,3,3-テトラフルオロプロピレンアルコールなど）などがあげられよう。

本発明の製造法によれば、前記のラジカル重合性モノマーを構成単位とする含フッ素単独重合体および共重合体が製造できる。これらのフルオロポリマーは樹脂であってもエラストマーであってもよい。

製造できるフルオロポリマーの具体例としては、限定的ではないが、樹脂としてポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリビニデンフルオライド（P V d . F）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、V d F - T F E 共重合体、V d F - T F E - C T F E 共重合体、T F E - H F P 共重合体（F E P。H F P 含有量30モル%以下）、T F E - P A V E 共重合体（P F A。P A V E 含有量20モル%以下）などがあげられる。エラストマーとしてはV d F - H F P 共重合体、V d F - H F P - T F E 共重合体、H F P - E T 共重合体、H F P - E T - T F E 共重合体、H F P - E T - V d F 共重合体、H F P - E T - V d F - T F E 共重合体、T F E - P A V E 共重合体（P A V E 含有量21～50モル%）、T F E - H F P 共重合体（H F P 含有量31～50モル%）、T F E - プロピレン共重合体、V d F - C T F E 共重合体、T F E - V d F - プロピレン共重合体などがあげられる。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

548mlの内容積のステンレススチール製オートク

レーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびビニリデンフルオライド(VdF)をそれぞれ114.2gおよび40.2g仕込み、系内温度(反応温度)を120℃に上げたところ系内圧力が5.13MPaとなつた。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてバーブチルI(日本油脂(株)製のt-ブチルバーオキシソプロピルモノカーボネート)1.18gを2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピルアルコール4.00gに溶かしたものを作応場に窒素により圧入し、重合を開始した。重合反応場の圧力は5.13MPa、温度:120℃であった。この圧力温度条件はHFPのPc(2.900MPa)を超えかつVdFのTc(30.15℃)を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

反応の進行に伴い系内の圧力が低下するので、圧力低下分をVdF/HFP混合モノマー(78.0/22.0モル比)を圧入することにより補い、5.13MPaで120℃の一定の条件で2.0時間反応を行なつた。

反応終了後、残存モノマーを放出し、得られた固体の生成物を150℃で10時間乾燥し無色透明のエラストマー状物86.1gを得た。

このエラストマー状物を¹⁹F-NMRで分析したところ、組成はVdF/HFPがモル比で70.8/29.2であった。GPCでの分析によると、ポリスチレン換算値で数平均分子量11,000、重量平均分子量22,000であった。

実施例 2

548mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりバーフルオロシクロプロタン(C318)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびビニリデンフルオライド(VdF)をそれぞれ100g、114.2gおよび40.2g仕込み、系内温度(反応温度)を120°Cに上げたところ系内圧力が5.42MPaとなつた。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてバーブチルI 1.18gを2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピルアルコール4.00gに溶かしたものを作応場に窒素により圧入し、重合を開始した。重合反応場の圧力は5.42MPa、温度:120°Cであった。この圧力温度条件はC318のPc(2.778MPa)を超えかつVdFのTc(30.15°C)を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

反応の進行に伴い系内の圧力が低下するので、圧力低下分をVdF/HFP混合モノマー(78.0/22.0モル比)を圧入することにより補い、5.42MPaで120°Cの一定の条件で2.0時間反応を行なつた。

反応終了後、残存モノマーを放出し、得られた固形の生成物を150°Cで10時間乾燥し無色透明のエラストマー状物140.9gを得た。

このエラストマー状物を¹⁹F-NMRで分析したところ、組成はVdF/HFPがモル比で74.7/25.3であった。GPCでの分析によると、ポリスチレン換

算値で数平均分子量 21,000、重量平均分子量 40,000 であった。

実施例 3

548 ml の内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプにより 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (R 134a)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) およびビニリデンフルオライド (VdF) をそれぞれ 200 g、114.2 g および 40.2 g 仕込み、系内温度 (反応温度) を 105 °C に上げたところ系内圧力が 6.30 MPa となった。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてパープチル I 1.18 g を 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - n - プロピルアルコール 4.00 g に溶かしたものを作応場に窒素により圧入し、重合を開始した。重合反応場の圧力は 6.30 MPa、温度：105 °C であった。この圧力温度条件は実施例 1 に述べたように本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

反応の進行に伴い系内の圧力が低下するので、圧力低下分を VdF / HFP 混合モノマー (78.0 / 22.0 モル比) を圧入することにより補い、6.30 MPa で 105 °C の一定の条件で 2.0 時間反応を行なった。

反応終了後、残存モノマーを放出し、得られた固体の生成物を 150 °C で 10 時間乾燥し無色透明のエラストマー状物 31.8 g を得た。

このエラストマー状物を ^{19}F - NMR で分析したところ、組成は VdF / HFP がモル比で 77.8 / 22.2 であった。GPC での分析によると、ポリスチレン換

算値で数平均分子量 1 9, 0 0 0、重量平均分子量 3 6, 0 0 0 であった。

産業上の利用可能性

本発明の超臨界重合法によれば、ポリマーの不安定末端基の発生、純度の低下および繁雑な後処理などを解消でき、さらに商業スケールでの生産設備費を低く抑えることができる。

請求の範囲

1. 少なくとも 1 種のフルオロオレフィンモノマーを含む 1 種または 2 種以上のラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤の存在下に、モノマーの少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法。
2. 少なくとも 1 種のフルオロオレフィンモノマーを含む 1 種または 2 種以上のラジカル重合性モノマーを、実質的に水の不存在下で、ラジカル重合開始剤の存在下に、重合系の全圧力が絶対圧力 40 MPa 以下でかつモノマーの少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法。
3. 少なくとも 1 種のフルオロオレフィンモノマーを含む 1 種または 2 種以上のラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤および不活性なフルオロカーボンの共存下に、モノマーおよびフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法。
4. 少なくとも 1 種のフルオロオレフィンモノマーを含む 1 種または 2 種以上のラジカル重合性モノマーを、実質的に水の不存在下で、ラジカル重合開始剤および不活性なフルオロカーボンの共存下に、重合系の全圧力が絶対圧力 40 MPa 以下で、かつモノマーおよびフルオロカーボンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が超臨界の状態である反応場において重合するフルオロポリマーの製造法。
5. さらに連鎖移動剤の存在下に重合する請求の範囲第

1 項～第 4 項のいずれかに記載の製造法。

6. ラジカル重合性モノマーが 1 種または 2 種以上のフルオロオレフィンモノマーである請求の範囲第 1 項～第 5 項記載の製造法。

7. ラジカル重合性モノマーが 1 種または 2 種以上のフルオロオレフィンモノマーと非フルオロオレフィンモノマーとの混合物である請求の範囲第 1 項～第 5 項記載の製造法。

8. 不活性なフルオロカーボンが、ヒドロフルオロカーボンおよび／またはバーフルオロカーボンである請求の範囲第 3 項～第 7 項のいずれかに記載の製造法。

9. フルオロオレフィンモノマーがビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、バーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、クロロトリフルオロエチレンおよびフッ化ビニルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、非フルオロオレフィンモノマーがエチレンおよびプロピレンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載の製造法。

10. ラジカル重合性モノマーが、ビニリデンフルオライドを含む請求の範囲第 9 項記載の製造法。

11. ラジカル重合性モノマーが、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの混合物、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの混合物、ヘキサフルオロプロピレンとエチレンとの混合物、ヘキサフルオロプロピレンとエチレンとテトラフルオロエチレンとの混合物、テトラフルオロエチレンとバーフルオロ（アルキルビニ

ルエーテル)との混合物、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの混合物、テトラフルオロエチレンとエチレンとの混合物、テトラフルオロエチレンとプロピレンとの混合物、テトラフルオロエチレンとプロピレンとビニリデンフルオライドとの混合物、エチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドとの混合物またはエチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドとテトラフルオロエチレンとの混合物である請求の範囲第9項記載の製造法。

12. ヒドロフルオロカーボンが、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、トリフルオロエタン、トリフルオロメタンまたはジフルオロメタンである請求の範囲第8項記載の製造法。
13. パーフルオロカーボンが、パーフルオロエタンまたはパーフルオロシクロプロタンである請求の範囲第8項記載の製造法。
14. ラジカル重合開始剤が金属原子を含まない有機過酸化物である請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の製造法。
15. フルオロポリマーがフルオロエラストマーである請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C08F14/18, C08F2/38, C08K5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C08F14/18, C08F2/38, C08K5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DERWENT WPI/L "SUPERCritical" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4123603, A (E.I. Du Pont de Nemours and Company), 31 October, 1978 (31.10.78), Claims	1,5,6,9-11, 14,15 2-4,7,8,12,13
Y	Claims & JP, 53-149291 ,A, claims	
X	JP, 52-134696, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 November, 1977 (11.11.77), Claims; page 3, lower right column, line 17 to page 4, Upper right column, line 2	1-11,13-15
Y	Claims; page 3, lower right column, line 17 to page 4, Upper right column, line 2 (Family: none)	12
X	JP, 6-345824, A (Tokuyama K.K.), 20 December, 1994 (20.12.94), Claims; page 3, left column, line 45 to right column, line 50	1-6,8,9,11, 12,14
Y	Claims; page 3, left column, line 45 to right column, line 50	7,10,13,15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2000 (24.04.00)Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(Family: none)	
X	US, 4166165, A (Asahi Grass Company, Ltd.,), 28 August, 1979 (28.08.79), Claims; column 5, line 40 to column 6, line 2; column 6, line 60 to column 7, line 11	1-4,6-14
Y	Claims; column 5, line 40 to column 6, line 2; column 6, line 60 to column 7, line 11 & JP, 53-143686, A, Claims; page 6, lower left column, line 11 to lower right column, line 17; page 7, lower left column, line 10 to lower right column, line 6	5,15

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00735

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int C1' C08F14/18, C08F2/38, C08K5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int C1' C08F14/18, C08F2/38, C08K5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
DERWENT WPI/L アブストラクト中の "SUPERCritical"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4123603, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 31.10月. 1978 (31.10.78) 特許請求の範囲、	1, 5, 6, 9~11, 14, 15
Y	特許請求の範囲、 & JP53-149291, A, 特許請求の範囲	2~4, 7, 8, 12, 13
X	JP52-134696, A, (旭硝子株式会社) 11. 11月. 1977 (11.11.77) 特許請求の範囲、 第3頁右下欄17行目~第4頁右上欄2行目、	1~11, 13~15
Y	特許請求の範囲、 第3頁右下欄17行目~第4頁右上欄2行目、	12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 04. 00	国際調査報告の発送日 02.05.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆典 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3495 4 J 9843

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00735

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	(ファミリー無し) JP6-345824, A, (トクヤマ株式会社) 20. 12月, 1994 (20. 12. 94) 特許請求の範囲、第3頁左欄45行目～右欄50行目、	1～6, 8, 9, 11, 12, 14
Y	特許請求の範囲、第3頁左欄45行目～右欄50行目、 (ファミリー無し)	7, 10, 13, 15
X	US, 4166165, A (Asahi Grass Company, Ltd.,) 28. 8月, 1979 (28. 08. 79) 特許請求の範囲、第5欄40行目～第6欄2行目、第6欄60行目～第7欄11行目、 特許請求の範囲、第5欄40行目～第6欄2行目、第6欄60行目～第7欄11行目、 & JP53-143686, A, 特許請求の範囲、第6頁左下欄11行目～右下欄17行目、第 7頁左下欄10行目～右下欄6行目	1～4, 6～14 5, 15
Y		